

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-133780

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl.

C03C 4/12  
C03C 3/247  
C09K 11/86

(21)Application number : 06-266759

(71)Applicant : SUMITA KOGAKU GLASS KK

(22)Date of filing : 31.10.1994

(72)Inventor : OTSUKA MASAOKI

## (54) TERBIUM OR EUROPIUM-CONTAINING FLUOROPHOSPHATE FLUORESCENT GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a Tb or Eu-containing fluorophosphate fluorescent glass which is capable of incorporating Tb or Eu in great quantities as a fluorescent agent, and also hardly causes density extinction and strongly fluoresces at a visible rays region by an ultraviolet rays irradiation such as excimer laser.

CONSTITUTION: This glass is constituted of atoms, by mol.% of 1-15% P, 1-18% Al, 0-12% Mg, 0-18% Ca, 0.5-21% Sr, 0.5-28% Ba, 0-3.5% Zn, 0.8-8% Ln (Ln is Tb or Eu), 0-0.6% Ln' (Ln' is  $\geq 1$  kind atom selected from among Y, La, Gd and Yb), 0-0.2% Ce, 0-10% R (R is  $\geq 1$  kind atom selected from among Li, Na and K), 4-55% O and 15-70% F.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.05.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-11266

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 16.06.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133780

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 4/12 3/247				
C 0 9 K 11/86	C Q F	9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-266759

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 391009936

株式会社住田光学ガラス

埼玉県浦和市針ヶ谷四丁目7番25号

(72) 発明者 大塚 正明

埼玉県浦和市針ヶ谷四丁目7番25号 株式  
会社住田光学ガラス内

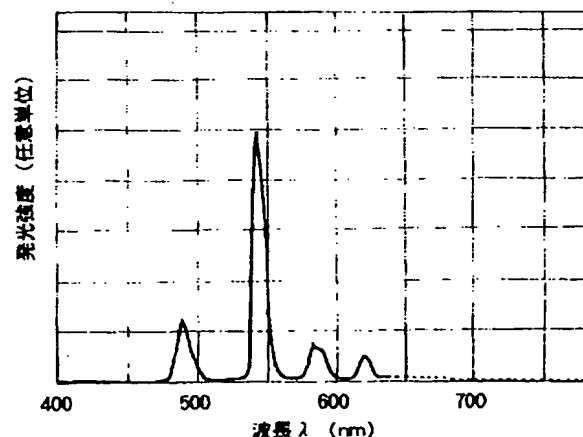
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 Tb又はEuを含有するフッ磷酸塩蛍光ガラス

(57) 【要約】

【目的】 蛍光剤としてTb又はEuを多量に含有させることができ、しかも濃度消光を起こし難く、エキシマレーザ等の紫外線照射で可視域に強い蛍光を呈するTb又はEu含有フッ磷酸塩蛍光ガラスを提供すること。

【構成】 ガラスを構成する原子として、モル%表示で、P 1~15%、Al 1~18%、Mg 0~12%、Ca 0~18%、Sr 0.5~21%、Ba 0.5~28%、Zn 0~3.5%、Ln 0.8~8%、(但しLnは、Tbまたは、Eu)、Ln' 0~6.5%、(但しLn'は、Y、La、Gd、Ybより選ばれる一種以上の原子)、Ce 0~0.2%、R 0~10%、(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)、O 4~55%、F 15~70%である事の特徴とするTb又はEuを含有するフッ磷酸塩蛍光ガラス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線励起により可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、リン(P)、酸素(O)及びフッ素(F)を含み、また、蛍光剤としてテルビウム(Tb)又はユウロピウム(Eu)を含むことを特徴とするTb又はEuを含有するフッ燐酸塩蛍光ガラス。

【請求項2】 モル%表示で、P 1～15%、Al 1～18%、Mg 0～12%、Ca 0～18%、Sr 0.5～21%、Ba 0.5～28%、Zn 0～3.5%、Ln 0.8～8%、(但しLnは、Tbまたは、Eu)、Ln' 0～6.5%、(但しLn'は、Y、La、Gd、Ybより選ばれる一種以上の原子)、Ce 0～0.2%、R 0～10%、(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)、O 4～55%、F 15～70%である事を特徴とする請求項1に記載のTb又はEuを含有するフッ燐酸塩蛍光ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は目に見えない紫外線を高効率で視覚的に観察可能な可視光に変換する材料であり、エキシマレーザ等のレーザ光の光軸調整等に使用可能な、Tb又はEu含有フッ燐酸塩蛍光ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】希土類元素を使用した蛍光体は従来から幅広く実用化されている。主なものとしては、ランプ用蛍光体、ブラウン管用蛍光体等がある。また近年、赤外光を反ストークスの可視光に波長変換する材料が盛んに研究されており、レーザ材料等への応用が検討されている。Tbイオンは希土類イオン中、可視領域に最も強い蛍光(緑色)を示すことから、X線増感紙用、投写管用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されている。また、Euイオンは、赤色領域にスペクトル幅の狭い蛍光を示すことから、カラーブラウン管用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されている。このようにTbまたは、Euを使用した蛍光体はすでに実用化されているが、これらは一般に、適当な担体上に粉末状の蛍光体を塗布したものであり、表面的な発光しか得られない不透明体である。従来、このようなTb又はEuの蛍光を利用したガラスとしては、特公昭57-27047号公報、特公昭57-27048号公報に開示されたものがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらに記載されているガラスは、例えば57-27047号公報では蛍光剤としてEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を最大1.5モル%しか含有していない。また、特公昭57-27048号公報では、蛍光剤としてTb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を最大1.5モル%しか含

有しておらず、しかも多発色性という目的のために他の希土類(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を共添加している。一般に何種類かの蛍光剤が混在する場合には、その相互作用により蛍光強度が減少するため、高効率の発光が得られていない。本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、蛍光剤としてTb又はEuを多量に含有させることができ、しかも濃度消光を起こし難くエキシマレーザ等の紫外線照射で可視域に強い蛍光を呈するTb又はEu含有フッ燐酸塩蛍光ガラスを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】一般に希土類イオンの蛍光は濃度消光を起こし易く、希土類添加量の増加とともに短波長側のガラス母体の基礎吸収が長波長側にシフトする。そのため、励起エネルギーの非発光中心による捕獲が起こり、強い蛍光を呈する蛍光体材料が得られなかったが、本発明によってこのような問題は解決することができた。すなわち、本発明は、紫外線励起により可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、リン(P)、酸素

(O)及びフッ素(F)を含み、また、蛍光剤としてテルビウム(Tb)又はユウロピウム(Eu)を含むことを特徴とするTb又はEu含有フッ燐酸塩蛍光ガラスを提供するものであり、具体的にはこのガラスを構成する原子として、モル%表示で、P 1～15%、Al 1～18%、Mg 0～12%、Ca 0～18%、Sr 0.5～21%、Ba 0.5～28%、Zn 0～3.5%、Ln 0.8～8%、(但しLnは、Tbまたは、Eu)、Ln' 0～6.5%、(但しLn'は、Y、La、Gd、Ybより選ばれる一種以上の原子)、Ce 0～0.2%、R 0～10%、(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)、O 4～55%、F 15～70%である事を特徴とするTb又はEu含有フッ燐酸塩蛍光ガラスである。

【0005】このフッ燐酸塩蛍光ガラスの各成分範囲を上記の様に限定した理由は、次の通りである。Pはガラス形成成分であり、上記範囲より少ないとガラス形成が困難となる。また、上記範囲を超えると耐久性が低下する。好ましくは、2～13%である。Alはガラスの粘性を高め結晶化を抑える成分であるが、上記範囲を超えると溶解性が悪くなり、ガラスが不安定になる。好ましくは、2～12%である。Mg、Ca、Sr、Ba、Znはガラスの溶解性を向上させる成分であるが、上記範囲を超えるとガラスが不安定となり結晶化しやすくなる。好ましくは、それぞれMg 0～6%、Ca 0～9%、Sr 1.5～12%、Ba 1.5～17%、Zn 0～2%である。R(但しRは、Li、Na、Kより選ばれる一種以上の原子)は、ガラス融液の熔融温度を低下させる働きをするが、上記範囲を超えると耐水性が低下し、失透傾向が大きくなりガラスが不安定とな

る。好ましくは、0～3%である。Ln（但しLnは、Tbまたは、Eu）は、紫外線励起によって可視域に蛍光を呈する重要な成分であるが、上記範囲よりも少ないと十分な蛍光が得られず、また上記範囲を超えると濃度消光の影響が大きくなるばかりでなく、溶解性が悪くなり溶け残りが出やすくなる。好ましくは、0.8～5%である。Ln'（但しLn'は、Y、La、Gd、Ybより選ばれる一種以上の原子）は、ガラスの粘性を高め結晶化を押さえる成分であるが、上記範囲を超えると溶解性が悪くなり溶け残りが出やすくなる。好ましくは、0～4%である。Ceは、蛍光剤の増感剤として働く成分であるが、上記範囲を超えるとその効果が弱くなる。

【0006】本発明のTb又はEu含有フッ磷酸塩蛍光ガラスを製造するに当っては、リン酸アルミニウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、酸化テルビウム等の相当する原料化合物を目的組成物の割合に応じて調合し、900～1300℃の温度で大気中、2～3時間溶融し、次いで金型に流し出して成形することにより該蛍光ガラスを調製する。

【0007】以下に本発明の好ましい実施態様を要約して示す。

(1) ガラスを構成する原子をモル%で表示して下記の表1の組成を有する請求項1に記載のTb又はEu含有フッ磷酸塩蛍光ガラス：

【表1】

表-1

P	2 ～ 13
Al	2 ～ 12
Mg	0 ～ 6
Ca	0 ～ 9
Sr	1.5 ～ 12
Ba	1.5 ～ 17
Zn	0 ～ 2
R	0 ～ 3
Ln	0.8 ～ 5
Ln'	0 ～ 4
Ce	0 ～ 0.2
O	4 ～ 55
F	15 ～ 70

但し、RはLi、Na、及びKより選ばれる一種以上の原子、Lnは、Tb又はEu、Ln'は、Y、La、Gd、及びYbより選ばれる一種以上の原子を夫々表す。

【0008】(2) ガラスを構成する原子をモル%で表示して下記の表2の組成を有する請求項1に記載のTb又はEu含有フッ磷酸塩蛍光ガラス：

【表2】

表-2

P	5.8 ～ 14.5
Al	1.3 ～ 8.3
Mg	0 ～ 9.9
Ca	0 ～ 11
Sr	0.9 ～ 16.3
Ba	2.5 ～ 20.9
Y	0 ～ 4.4①
La	0 ～ 2.2①
Gd	0 ～ 5 ①
Yb	0 ～ 2.6①
Tb	0.8 ～ 8 ①
Ce	0 ～ 0.2
O	19.2 ～ 50.2
F	16.4 ～ 49.4

但し、①の含量＝0.8～8%

【0009】(3) ガラスを構成する原子をモル%で表示して下記の表3の組成を有する請求項1に記載のTb又はEu含有フッ磷酸塩蛍光ガラス：

【表3】

表-3

P	9 ～ 13
Al	3 ～ 4.5
Mg	0 ～ 7.5
Ca	0 ～ 9
Sr	1.5 ～ 12
Ba	5 ～ 17
Y	0 ～ 3.3②
La	0 ～ 1.2②
Gd	0 ～ 2.2②
Yb	0 ～ 2 ②
Tb	1.5 ～ 5 ②
Ce	0 ～ 0.1
O	30 ～ 45
F	24 ～ 36

但し、②の含量＝1.5～5%

【0010】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが限定を意図するものではない。

(実施例1) 表4に示した化合物を出発原料とし、No. 1の様な重量割合に調合した原料を、900℃～1300℃で溶融し、金型に流し出して成形することによ

り、安定にガラスが得られた。このようにして調製したガラスの250nmの紫外光で励起したときの蛍光スペクトルを図1に示した。図1中の、489nm、543nm、583nm、620nmの発光はそれぞれ、Tbイオンの $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ からの発光に対応しており、肉眼では緑色として観察された。

【0011】（実施例2～19）表4のNo. 2～19の重量割合に調合した原料を実施例1と同様の方法で溶解する事によって安定にガラスを得た。実施例2～19で得られたガラスも、250nmの紫外光で励起する事によって実施例1と類似のスペクトルが得られ緑色の蛍光を呈していた。

【0012】（実施例20及び21）表4のNo. 20及び21の重量割合に調合した原料を実施例1と同様の方法で溶解する事によって安定にガラスを得た。実施例20で調製したガラスの、250nmの紫外光で励起したときの蛍光スペクトルを図2に示した。図2中の、591nm、614nmの発光はそれぞれ、Euイオンの $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ からの発光に対応しており、肉眼では赤色として観察された。表5に実施例1～21によって調製されたガラスの組成（原子モル%）を示した。

【0013】

【表4】

表-4 (g)

No.	1	2	3	4	5	6	7
Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19.5		30	3.1	18.1	17.1	24.9
Mg(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					9.9		
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		4.4		4.7		10	
Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
LiPO <sub>3</sub>							
NaPO <sub>3</sub>		4.4					
KPO <sub>3</sub>							
AlF <sub>3</sub>		32.2		34.5			
MgF <sub>2</sub>		5.4		7.3	7.8	8	
CaF <sub>2</sub>		15		13.7	14.7	15	
SrF <sub>2</sub>	19.9	20.5	5	22.6	12.7	13	20
BaF <sub>2</sub>	39.1	10	54.9	7	21.6	22	34.8
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.5	7.8	4.9	6	9	9.8	6.2
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2			5.1	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3.2				14.2
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					6.2		
CeO <sub>2</sub>			0.05				
LiF							
NaF		0.3		1.1			
KF							

【0014】

【表5】

表-4 (続き)

(g)

No.	8	9	10	11	12	13	14
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	19.2	25.5	18.7	20.2	17.1	19.7	19.7
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$							
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$			8				
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$					8.1		
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$						5.6	
$\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$				9.9			
$\text{LiPO}_3$							
$\text{NaPO}_3$							
$\text{KPO}_3$	6.5						
$\text{AlF}_3$	15.3	16.3				12.9	
$\text{MgF}_2$	11.4	6	6.4		6.4	4.4	
$\text{CaF}_2$	8.8	26.4	12		12	18.2	
$\text{SrF}_2$	16.4	8.5	14.5	20	14.3	19.7	5
$\text{BaF}_2$	14.2	10.2	25.7	39.9	25.5	9.4	68.1
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	8.3	7.1	13.5	9.8	16.6	7.4	4.4
$\text{Eu}_2\text{O}_3$							
$\text{Y}_2\text{O}_3$			0.9				
$\text{La}_2\text{O}_3$							
$\text{Gd}_2\text{O}_3$							2.8
$\text{Yb}_2\text{O}_3$							
$\text{CeO}_2$			0.3	0.2			
$\text{LiF}$						1.8	
$\text{NaF}$							
$\text{KF}$						1	

【0015】

【表6】

表-4 (続き)

(g)

No.	15	16	17	18	19	20	21
Al(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		25	14.9	25	30.3	25.8	18.7
Mg(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>							
Ca(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1.4						
Sr(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>							
Ba(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	4.6						
Zn(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>							
LiPO <sub>3</sub>			3.8				
NaPO <sub>3</sub>			6.2				
KPO <sub>3</sub>	3.5						
AlF <sub>3</sub>	34.7		14.5				22.4
MgF <sub>2</sub>	3.3		2.7				5.5
CaF <sub>2</sub>	11.9		6.8				9.7
SrF <sub>2</sub>	21.5	27.1	26.7	40	12.9	15.3	15.6
BaF <sub>2</sub>	11	32.9	18.3	25	39.8	43.9	21.8
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.6	5	6.2	10	14.8		
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						15	6.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10					
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					2.2		
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
CeO <sub>2</sub>							
LiF							
NaF	1.3						
KF							

【0016】

【表7】

(7)

特開平8-133780

11

12

表-5

(モル%)

No.	1	2	3	4	5	6	7
P	9.2	2.1	12.7	1.9	9.8	8.7	11
Al	3.1	11	4.2	11.7	2.2	2.2	3.6
Mg		2.5		3.2	5.6	4.3	
Ca		5.5		4.9	5.9	6.4	
Sr	6.6	4.7	1.5	5	3.2	3.4	6.2
Ba	9.3	2.1	11.7	1.5	3.9	5.3	7.7
Zn							
Li							
Na		1.4		0.7			
Ka							
Y							
La			0.5			1.1	
Gd			0.7				3
Yb					1		
Tb	4.9	1.2	1	0.9	1.5	1.8	1.3
Eu							
Ce			0.01				
O	35	8.1	41.4	7.1	33.3	30.3	39.4
F	31.8	61.5	26.4	63.1	33.7	36.6	27.7

【0017】

【表8】

30

40

50



表-5 (続き)

(モル%)

No.	8	9	10	11	12	13	14
P	7.6	7.6	9.6	11.8	8.9	7.3	9.5
Al	7.1	7.6	2.3	2.8	2.2	6.4	3.2
Mg	5.1	2.5	3.4		3.5	2	
Ca	3.1	8.9	6.4		5.3	6.5	
Sr	3.6	1.8	3.8	5.9	5	4.4	1.7
Ba	2.3	1.5	4.8	8.5	5	2	16.5
Zn				1.7			
Li						1.9	
Na							
Ka	1.5					0.5	
Y			0.3				
La							
Gd							0.7
Yb							
Tb	1.3	1	2.4	2	3.1	1.1	1
Eu							
Ce			0.05	0.05			
O	24.8	24.4	33	38.5	31.5	23.7	31.1
F	43.5	44.7	34	28.8	35.4	44.1	36.3

【0018】

【表9】

表-5 (続き)

(モル%)

No.	15	16	17	18	19	20	21
P	2.4	10.4	8.1	10.3	12.9	11.3	6.2
Al	10.7	3.5	6.8	3.4	4.2	3.8	9.7
Mg	1.7		1.3				2.6
Ca	5		2.6				3.6
Sr	5.4	7.9	6.3	11.6	3.8	4.7	3.6
Ba	2.4	6.9	3.1	5.2	8.4	9.6	3.6
Zn							
Li			1.3				
Na	1		1.8				
Ka	1						
Y		3.2					
La							
Gd					0.4		
Yb							
Tb	1.1	1	1	2	3		
Eu						3.3	1
Ce							
O	8.9	37.6	25.9	34	42.9	38.7	20
F	60.5	29.5	41.9	33.5	24.4	28.6	49.7

(比較例) 従来公知のガラス組成、すなわち、モル%  
 で、 $B_2O_3$  75%、 $Na_2O$  17%、 $Al_2O_3$  2%、 $CaO$  3.45%、 $La_2O_3$  1%、 $Eu_2O_3$  0.05%、 $Tb_2O_3$  1.5% (ガラスを構成する原子のモル%表示で、B 32.9%、Na 7.5%、Al 0.9%、Ca 0.8%、La 0.4%、Eu 0.01%、Tb 0.7%、O 56.9%) より計算された重量割合に混合した原料を1000℃～1200℃で熔融し、金型に流し出して成形することによりガラスを得た。次に、ここで調製したガラスの250nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを測定したところ、実施例1と類似のスペクトルが得られ緑色の蛍光を呈していた。しかし発光強度は、最も大きなピークの543nmで、実施例1の1/4倍で

あった。

#### 【0019】

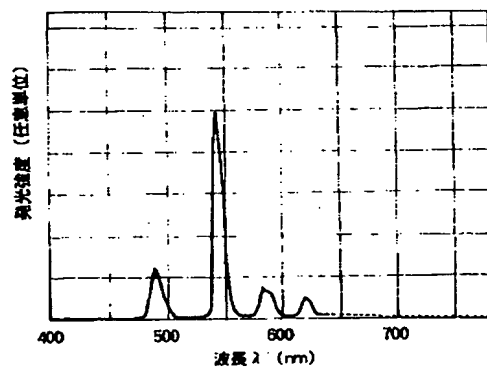
【発明の効果】以上の様に、本発明の蛍光ガラスは、目に見えない紫外線を高効率で視覚的に観察可能な可視光に変換することができ、エキシマレーザ等のレーザ光の光軸調整等に使用可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

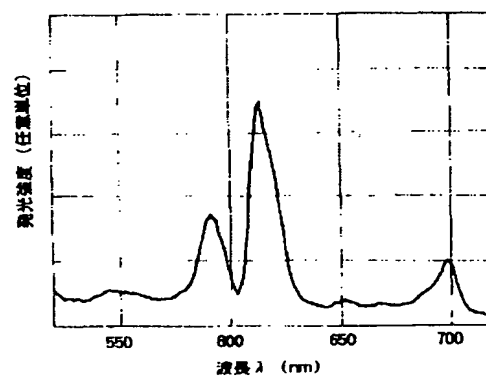
【図1】実施例1で調製したガラスの、250nmの紫外線で励起したときのTbイオンの蛍光スペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例20で調製したガラスの、250nmの紫外線で励起したときのEuイオンの蛍光スペクトルを示すグラフである。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**